

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

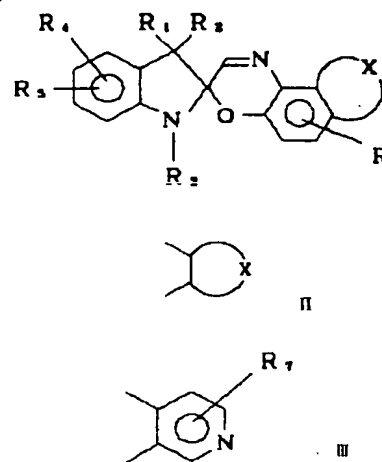
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(54) PHOTOCROMIC MOLDING

(11) 5-140549 (A) (43) 8.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-307576 (22) 22.11.1991
 (71) TOKUYAMA SODA CO LTD (72) TAKASHI KOBAYAKAWA(2)
 (51) Int. Cl⁵. C09K9/02

PURPOSE: To obtain the subject molding having excellent durability and useful as a recording and memory material, etc., by coating a surface of a thermosetting resin with a resin layer containing a specific spiroxazine compound and applying a layer composed of a hydrolyzed organic silicon compound to the surface of the coating layer.

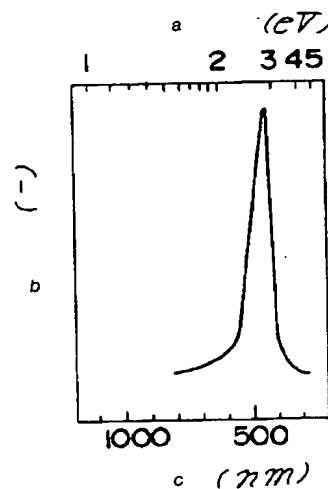
CONSTITUTION: The objective molding can be produced by coating a surface of a thermosetting resin with a resin layer (having a thickness of preferably 0.5-10 μ m) (e.g. PVA resin layer) containing preferably 0.1-40 pts. wt. (based on 100 pts.wt. of the resin) of a spiroxazine compound of formula I [group of formula II is formula III (R_1 is H, halogen, hydrocarbon group, etc.), etc.; R_1 and R_2 are alkyl, etc.; R_3 is hydrocarbon group or alkoxycarbonylalkyl; R_4 and R_5 are H, halogen, hydrocarbon group, nitro, cyano, etc.; R_6 is H, halogen, hydrocarbon group, etc.], e.g. 1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,3'-(3H)pyrido[4,3-f][1,4]benzoxazine] and applying a layer composed of a hydrolyzed organic silicon compound to the surface of the coating layer.

**(54) DIAMOND LUMINESCENT LAYER AND DISPLAY DEVICE**

(11) 5-140550 (A) (43) 8.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-307722 (22) 22.11.1991
 (71) HITACHI LTD (72) TADASHI MURANAKA(2)
 (51) Int. Cl⁵. C09K11/65, C30B29/04, H01L21/205, H01L31/12, H01L33/00, H05B33/14, H05H1/18

PURPOSE: To obtain the subject luminescent layer having high luminance, suitable for the emission of blue light and useful for cathode-ray tube, etc., by using a synthetic diamond thin film having a specific crystal plane and a nitrogen concentration lower than a specific level.

CONSTITUTION: The objective luminescent layer is composed of a synthetic diamond thin layer having (111) crystal plane and a nitrogen concentration of ≤ 100 ppm. A projection tube and a display can be produced by using the luminescent layer.



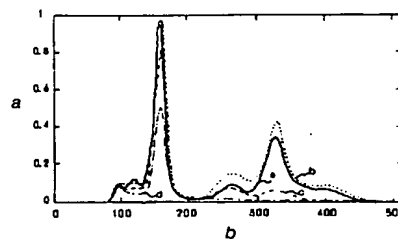
(a): photon energy, (b): luminance, (c): wave length

(54) FLUORESCENT MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(11) 5-140552 (A) (43) 8.6.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-301625 (22) 18.11.1991
 (71) HITACHI LTD (72) HIDEJI MATSUKIYO(2)
 (51) Int. Cl⁵. C09K11/80

PURPOSE: To provide a fluorescent material consisting of an ionic substance containing a flux anion having an ionic radius larger than that of gadolinium and a cation having an ionic radius larger than that of oxygen, free from luminance saturation, containing green component in the fluorescent light, having excellent luminous efficiency and useful for cathode-ray tube, etc.

CONSTITUTION: The objective fluorescent material is composed of an ionic substance expressed by formula (Z is 0.01-0.1) and containing a flux composed of a composite material of an alkali metal sulfate and an alkali metal halide having a cationic radius larger than that of gadolinium(Gd) and an anionic radius larger than that of oxygen. The temperature-dependency curve of the thermoluminescence is free from thermoluminescence peak within the temperature range of 200-400K, i.e., the fluorescent material is free from electron capture level.



Gd... n T b... A... O...

(a): thermoluminescence intensity (arbitrary unit), (b): temperature

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140550

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/65		6917-4H		
C 3 0 B 29/04		7821-4G		
H 0 1 L 21/205		7454-4M		
31/12	G	7210-4M		
33/00	A	8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 7 頁) 最終頁に続く

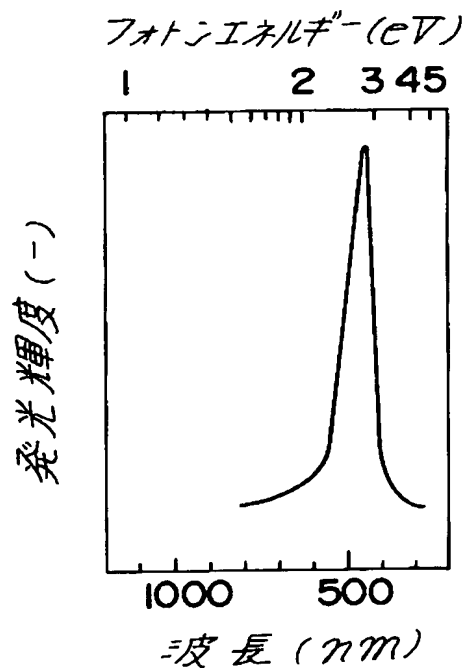
(21)出願番号	特願平3-307722	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成3年(1991)11月22日	(72)発明者	村中 廉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	山下 寿生 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	宮寺 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 鶴沼 辰之

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド発光層及び表示装置

(57)【要約】

【目的】 輝度の高いダイヤモンド発光層を提供することにある。

【構成】 (111)面が主結晶面であり、結晶内の不純物として窒素が100ppm以下であるダイヤモンド結晶から構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成ダイヤモンド薄膜の結晶面が(111)であり、窒素濃度が100ppm以下であることを特徴とするダイヤモンド発光層。

【請求項2】 電気絶縁性の第1の透明基板と、該第1の透明基板上に形成された第1の透明電極と、該第1の透明電極上に形成された第1の透明絶縁層と、該第1の透明絶縁層上に形成された合成ダイヤモンド薄膜の結晶面が(111)であり窒素濃度が100ppm以下である発光層と、該発光層上に形成された第2の透明絶縁層と、該第2の透明絶縁層上に形成された第2の透明電極と、該第2の透明電極上に形成された電気絶縁性の第2の透明基板と、前記第1の透明電極と第2の透明電極に交流電圧を印加する電圧印加手段とを備えたことを特徴とする表示装置。

【請求項3】 請求項1に記載のダイヤモンド発光層をフェースパネル内面に形成された蛍光面に用いたことを特徴とするブラウン管。

【請求項4】 請求項3に記載のブラウン管を用いたことを特徴とする表示装置。

【請求項5】 電子ビームを放射する電子銃と、該電子銃から放射された電子ビームが入射する蛍光体と、該蛍光体から前記電子ビームの入射により発生する光を結像するレンズとを備えた投射管において、前記蛍光体が請求項1に記載のダイヤモンド発光層により構成されていることを特徴とする投射管。

【請求項6】 請求項5に記載の投射管を用いたことを特徴とする投射型表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高輝度の青色発光に好適なダイヤモンド発光層及び表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のダイヤモンド結晶からなる発光素子は特開平1-102893号公報に開示されている。これはマイクロ波プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により合成されたダイヤモンド多結晶薄膜を青色発光層として使用することを開示したものであり、簡単な素子構造を提案している。またNEW DIAMOND 5, 4, 1989, 44にはEL素子の詳細構造が示されている。これは厚みが1~2 μ mのダイヤモンド薄膜を酸化ハフニウム及びアルミナで挟持し更に透明電極で挟持した構造であり、ダイヤモンド薄膜に350~400Vの交流電圧の印加により440nmの波長の青色発光がみられる。このダイヤモンド薄膜はフィラメントCVD法により形成されたもので特にダイヤモンド発光層に発光中心のドーピングは行われていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らはCVDで合成した薄膜ダイヤモンドの輝度は従来使用されている

(2)

ZnS系の蛍光体に較べて1~2桁低いことを見出した。従ってCVDで合成したダイヤモンド薄膜が青色発光素子に適用されるための最も重要な課題は、発光輝度の増加といえる。

【0004】 通常発光輝度を上げるには発光中心を結晶内にドーピングさせる方法がとられる。しかし上記の公知例ではドーピングすべき不純物の種類や量は開示されていない。これはダイヤモンド結晶の発光メカニズムには不明な点が多く、輝度増加の手段がないためである。

10 【0005】 本発明の目的は、輝度の高いダイヤモンド発光層及び表示装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、合成ダイヤモンド薄膜の結晶面が(111)であり、窒素濃度が100ppm以下であることにより達成される。

20 【0007】 上記目的は、電気絶縁性の第1の透明基板と、該第1の透明基板上に形成された第1の透明電極と、該第1の透明電極上に形成された第1の透明絶縁層と、該第1の透明絶縁層上に形成された合成ダイヤモンド薄膜の結晶面が(111)であり窒素濃度が100ppm以下である発光層と、該発光層上に形成された第2の透明絶縁層と、該第2の透明絶縁層上に形成された第2の透明電極と、該第2の透明電極上に形成された電気絶縁性の第2の透明基板と、前記第1の透明電極と第2の透明電極に交流電圧を印加する電圧印加手段とを備えたことにより達成される。

【0008】 上記目的は、上記のダイヤモンド発光層をフェースパネル内面に形成された蛍光面に用いたブラウン管を提供することにより達成される。

30 【0009】 上記目的は、上記のブラウン管を用いた表示装置を提供することにより達成される。

【0010】 上記目的は、電子ビームを放射する電子銃と、該電子銃から放射された電子ビームが入射する蛍光体と、該蛍光体から前記電子ビームの入射により発生する光を結像するレンズとを備えた投射管が、前記蛍光体が上記のダイヤモンド発光層により構成されていることにより達成される。

【0011】 上記目的は、上記の投射管を用いた投射型表示装置を提供することにより達成される。

【0012】

【作用】 CVDで合成されたダイヤモンド結晶の発光輝度や発光波長の結晶面依存性については文献(Jpn. J. Appl. phys., 27, 4, L683, 1988)に開示してある。これによるとCVDダイヤモンドでは青から緑(波長430~530nm)の発光が観測され、特に(100)面からの青色光(波長430nm)の輝度が(111)面よりも大きいことが明らかになっている。上記文献によると原料ガスや残留ガス中に存在する窒素が結晶の(111)面に選択的に混入する。従って(111)面には(100)面に較べて多量の窒素が偏析しており、これ

50

が(111)面の輝度を低下させていると考えられる。これらの結果から青色発光層としては(100)面からなるダイヤモンド結晶が好適のように見える。

【0013】しかし通常のダイヤモンドCVD法ではチャンバーの到達圧が10のマイナス3乗torr程度であり、機密性の良いシステムが使用されていない。従って残留ガスに含有されている窒素が多量に結晶内に混入する。従って上記の結果は不純物の多い結晶の発光特性と言える。

【0014】そこで発明者等は天然ダイヤモンドの中で最も純度が高く、窒素の混入率が100ppm以下好ましくは50ppm以下のIIa型の天然ダイヤモンドの発光特性について検討した。試料を鏡面研磨して(100)面或いは(111)面のみからなる結晶に加工した。これらはそれぞれ1mm角及び一辺1mmの菱形面の結晶である。

【0015】図1に(111)面からのCLスペクトルを示す。

【0016】図2に(100)面からのCLスペクトルを示す。

【0017】図3に(111)及び(100)面の430nmにおける発光輝度の相対比較を示す。図1から図3に示す高純度の結晶では(111)(100)面の両者から青色(波長430nm)のシングルピークが観測され、フォトマルチプライヤで輝度比較を行った結果、(111)面は(100)面の7倍の強い発光が観測された。このように発光輝度の結晶面依存性はCVDダイヤモンドと天然ダイヤモンドとは異なっているが、これは結晶の純度に起因すると考えられる。即ちCVDダイヤモンドのように不純物の多い結晶では、(100)面の輝度が高く、天然ダイヤモンドのような高純度結晶では(111)面の輝度が高い。そこで本発明者らは合成条件や原料ガスの工夫により天然ダイヤモンドと同等の高純度結晶から、純度が低い低品質の結晶まで種々のダイヤモンド薄膜試料をCVDにより合成し、これらの発光波長と発光輝度を検討した。

【0018】この結果、(111)面ら成りかつ窒素含有容量が少ないダイヤモンド薄膜を形成するには、原料ガスとして一酸化炭素、二酸化炭素及び炭化水素の少なくとも一種類と、水素または水素と酸素を含む混合ガスを使用する。適切なガス系としてはCO/O₂/H₂、CH₄/O₂/H₂、CO/CO₂/H₂、CO/CO₂/O₂/H₂、CO/CH₄/O₂/H₂、CH₄/CO₂/H₂、特にCO/O₂/H₂系の組成で、該原料ガス中の酸素量は1モルppm～2.5モル%、COが8～10モル%、H₂が残部となるように調整することが好ましい。このような酸素を含むガス組成ではダイヤモンド薄膜の成長と酸素によるエッチングが同時に進行する。このため成長面においてダイヤモンドの結晶格子に不純物が混入しても、エッチングにより不純物が除去される。窒素

もダイヤモンドにとっては不純物であるから除去されて混入率が小さくなる。一方不純物の少ないダイヤモンドは酸素によるエッチング速度が不純物の多いダイヤモンドに比較して遅く、ダイヤモンド結晶のみが成長する。これによって結晶内の窒素混入率が100ppm以下、好ましくは50ppm以下に制御すると非常に高純度で、天然ダイヤモンドと同等の結晶性の薄膜Aが合成される。該原料ガスの分解方法はタングステンフィラメントによる加熱、或いはマイクロ波や高周波などの電磁波により行うことが可能であるが、この中ではマイクロ波分解が好ましい。加熱や電磁波により分解されたガス或いはプラズマ状のガスを、ガラスやSi等の基板に接触させ、基板上に結晶の前駆体である成分を到達させてダイヤモンドの結晶を合成する。

【0019】該薄膜中のダイヤモンド結晶を走査型電子顕微鏡で観測した結果、(111)面が主結晶面である結晶からなっていることを見出した。また上記ガス系で酸素分圧を0として合成したB薄膜中の結晶は(100)面と(111)面が主体となっていることが判明した。CL発光特性を検討した結果、上記A薄膜からは図1と同様の青色の強い発光が観測された。一方上記B薄膜の(100)面からは弱い青色発光が見られ、また(111)面からは弱い緑色発光が観測された。上記A、B薄膜の波長430nmにおける輝度比較の結果、(111)面からなるA薄膜は、低品質のB薄膜に較べて1桁高い輝度を示した。このようにCVDダイヤモンドでも天然ダイヤモンドと同等の高純度、高結晶性ダイヤモンドで(111)面主体の結晶は発光輝度が非常に高いことが分かった。

【0020】また上記のダイヤモンド薄膜はカラーブラウン管用の青色蛍光体として使用することも可能である。ダイヤモンドは耐電子線性が良いので、電子線の電流密度が大きい投射型カラーテレビの投射管用の蛍光体として使用するのが好ましい。

【0021】

【実施例】以下本発明の実施例を図を用いて説明する。

【0022】実施例1

図4はマイクロ波CVD装置の構成を示す説明図である。原料ガス31を内径10mmの石英製の成膜室37に供給し、導波管32からマイクロ波35を照射してプラズマ33を形成する。該プラズマがSi基板34(5mm角)の表面と接触するようになっている。基板34の位置は導波管32の下端から5mm下方とした。マイクロ波発信機は出力80wのものを使用した。Si基板34はマイクロ波の照射により300～400℃に加熱される。基板温度は補助加熱ヒータ39により750℃に調整された。基板温度は基板の直下に設置された熱電対40により測定された。原料ガスとしてCO/O₂/H₂系を使用した。CO、O₂、H₂の分圧をそれぞれ8, 2, 2, 89.8%とした。総流量は80cc/min

とし、成膜時間は3hとした。得られた薄膜1を電子顕微鏡で観測すると(111)面を主体とした直径1~3 μ mの単結晶が基板上に配列したものであった。このCLスペクトルは図1と同等のものであり、430nmにピークを持つ単一ピークであった。

【0023】一方CO/H₂系の原料ガスでCO分圧を5%として上記と同様の方法でダイヤモンド薄膜2を合成した。該薄膜は電子顕微鏡による観測の結果、(100)面と(111)面とからなる直径1~2 μ mの形のはっきりした結晶からなっていた。該薄膜は430nmと530nmにピークを持つブロードなCL発光スペクトルを呈した。上記ダイヤモンド薄膜1及び2の430nm(青色)における輝度を比較した結果、輝度比は7:1であった。

【0024】実施例2

図5は他のマイクロ波CVD装置の構成を示す説明図である。

【0025】本図に示すCVD装置によりダイヤモンド薄膜を合成した。原料ガス43をプラズマ室44に導入し、マイクロ波42を照射してプラズマ化する。発生したプラズマ46は磁石45により励起され成膜室47に導かれ、基板48に接触する。基板にSiを使用して基板温度を750℃に設定してダイヤモンド薄膜を3hで合成した。実施例1と同じCO/O₂/H₂及びCO/H₂系の原料ガスを使用して実施例1と同様の条件で成膜を実施した。合成薄膜の電子顕微鏡観察及びCL発光特性を検討した結果、CO/O₂/H₂系合成薄膜は(111)面からなる直径1~3 μ mのダイヤモンド結晶により構成されており、またCO/H₂系合成薄膜は(100)及び(111)面からなる結晶により構成されていた。また430nmにおけるCL発光輝度はCO/O₂/H₂系合成薄膜の方が約1桁高いことが明らかになった。

【0026】実施例3

実施例2と同様に図5に示すマイクロ波CVD装置を使用してダイヤモンド薄膜を合成して、図6に示す構造のEL発光素子を形成した。ガラス基板51上に厚み0.2 μ mのインジウムスズ酸化膜電極52を形成し、更に厚み0.5 μ mのTa₂O₅の絶縁層53を形成した。該絶縁層上にダイヤモンド薄膜54を形成し、この上に更に0.5 μ mのTa₂O₅の絶縁層53と0.2 μ mのインジウムスズ酸化膜電極52及びガラス基板51を形成した。ダイヤモンド薄膜合成用原料ガスとして実施例1のCO/O₂/H₂系を使用した。

【0027】電極53間に300Vの電圧を印加するとダイヤモンド薄膜54は青色の発光を呈したのでこのスペクトルを測定した結果、図1と同様のものであった。

【0028】図7は図6に示すEL発光素子を用いたEL表示装置の構成を示すブロック図である。下からガラス基板61、透明電極64、絶縁層63、ダイヤモンド

発光層65、絶縁層63、透明電極62、の順でそれぞれの薄膜が堆積されている。図内斜線部分68は単位発光素子で、その断面は図6のようになっている。ダイヤモンド発光層65は透明電極64、62により電界が与えられたときに発光するようになっており、電界の印加は駆動用トランジスタ67及び制御システム66によりコントロールされ、任意の画像が得られる。

【0029】図8は投射管型カラーテレビの基本構造を示す説明図である。三原色の蛍光体がそれぞれ三本の投射管72、73及び74の蛍光面75に塗布或いは堆積されている。このうち青色投射管72にはダイヤモンド薄膜76が堆積されている。電子線発生装置77から蛍光面75に電子線78が照射されると、それぞれの蛍光面75は蛍光79を発生し、レンズ81により結像され、スクリーン80に投射される。

【0030】以上述べたように本実施例のCVDダイヤモンド薄膜は、(111)面が主結晶面であり、また不純物が非常に少なく窒素が100ppm以下であるため430nm(青色)をピークとするシャープなシングルピークを呈する。しかも発光輝度が非常に高く、従来のCVDダイヤモンドに較べて10倍以上の輝度を呈する。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、合成ダイヤモンド薄膜の(111)結晶面の窒素濃度を100ppm以下とすることにより、高い輝度のダイヤモンド発光層が得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】典型的なIIa型天然ダイヤモンドの(111)面からのCLスペクトルを示す図表である。

【図2】典型的なIIa型天然ダイヤモンドの(100)面からのCLスペクトルを示す図表である。

【図3】典型的なIIa型天然ダイヤモンドの(111)及び(100)面の430nmにおける発光輝度の相対比較を示す図表である。

【図4】本発明の実施例のマイクロ波CVD装置の構成を示す説明図である。

【図5】本発明の他の実施例のマイクロ波CVD装置の構成を示す説明図である。

【図6】本発明の実施例のEL発光素子の構成を示す縦断面図である。

【図7】図6に示すEL発光素子を用いたEL表示装置の構成を示すブロック図である。

【図8】本発明の実施例の投射管型カラーテレビの基本構造を示す説明図である。

【符号の説明】

- 31 原料ガス
- 32 導波管
- 33 プラズマ
- 34 基板

- 35 マイクロ波
- 36 真空ポンプ
- 37 石英チャンバ
- 38 冷却水
- 39 補助加熱ヒータ
- 40 熱電対
- 41 導波管
- 42 マイクロ波
- 43 原料ガス
- 44 プラズマ室
- 45 磁石
- 46 プラズマ
- 47 成膜室
- 48 基板
- 49 真空ポンプ
- 50 基板ホルダー
- 51 ガラス基板
- 52 電極
- 53 絶縁層

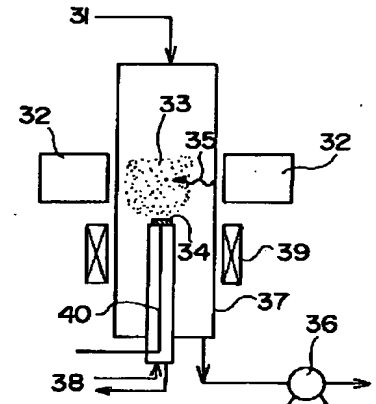
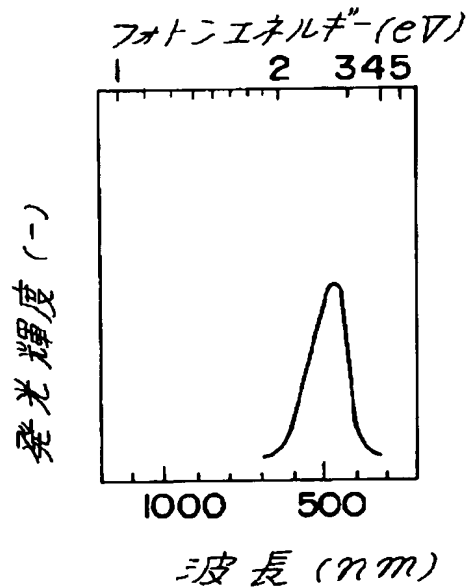
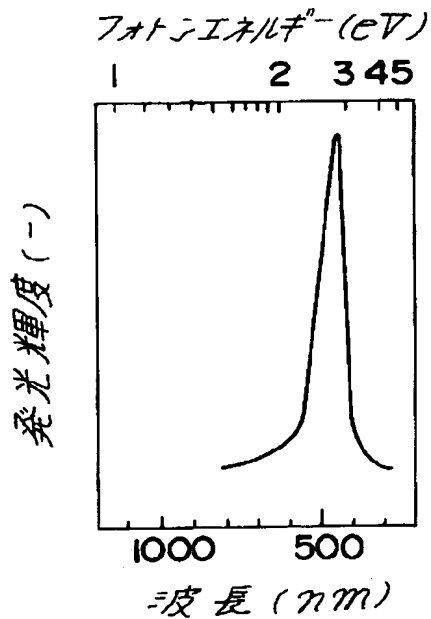
- * 54 ダイヤモンド発光層
- 61 ガラス基板
- 62 透明電極
- 63 絶縁層
- 64 透明電極
- 65 ダイヤモンド発光層
- 66 制御システム
- 67 駆動用トランジスタ
- 68 単位発光素子
- 10 72 投射管 (青色)
- 73 投射管
- 74 投射管
- 75 螢光面
- 76 ダイヤモンド薄膜
- 77 電子線発生装置
- 78 電子線
- 79 蛍光
- 80 スクリーン
- * 81 レンズ

20

【図1】

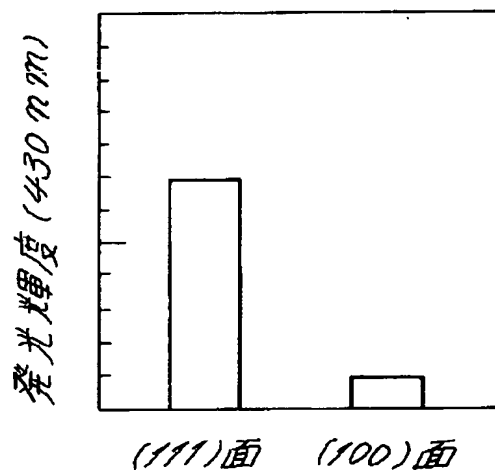
【図2】

【図4】

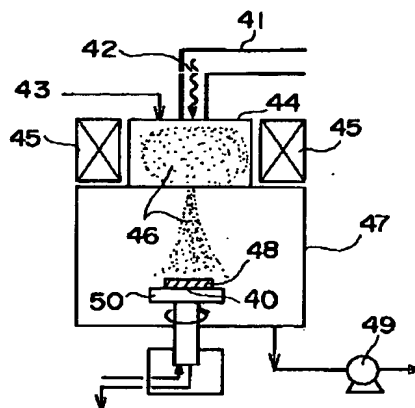


- 31 原料ガス
- 32 導波管
- 33 プラズマ
- 34 基板
- 35 マイクロ波
- 36 真空ポンプ
- 37 石英チャンバ
- 38 冷却水
- 39 補助加熱ヒータ

【図3】

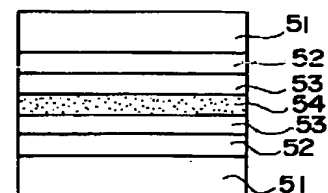


【図5】



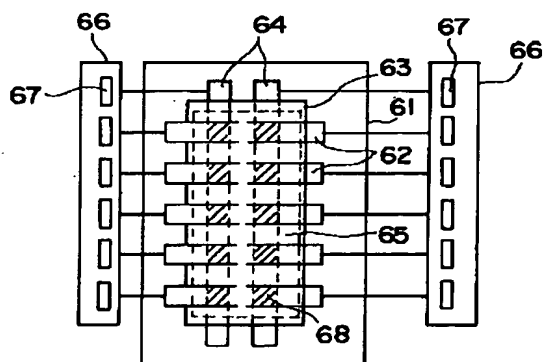
- 40 熱電対
- 41 導波管
- 42 マイクロ波
- 43 原料ガス
- 44 プラズマ室
- 45 磁石
- 46 プラズマ
- 47 成膜室
- 48 基板
- 49 真空ポンプ
- 50 基板ホルダー

【図6】



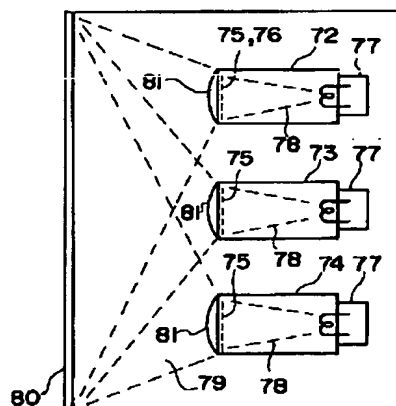
- 51 ガラス基板
- 52 電極
- 53 絶縁層
- 54 ダイヤモンド発光層

【図7】



- 61 ガラス基板
- 62 透明電極
- 63 絶縁層
- 64 透明電極
- 65 ダイヤモンド発光層
- 66 制御システム
- 67 駆動用トランジスタ
- 68 単位発光素子

【図8】



- 72 投射管（青色）
- 73 投射管
- 74 投射管
- 75 螢光面
- 76 ダイヤモンド薄膜
- 77 電子線発生装置
- 78 電子線
- 79 蛍光
- 80 スクリーン
- 81 レンズ

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵

H05B 33/14

H05H 1/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9014-2G